

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 1月29日
Date of Application:

出願番号 特願2003-020851
Application Number:

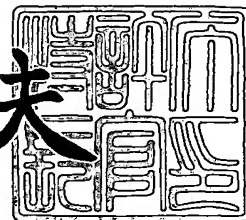
[ST. 10/C]: [JP 2003-020851]

出願人 住友金属工業株式会社
Applicant(s):

2003年12月12日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3103614



【書類名】 特許願

【整理番号】 50389S2241

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C22C 38/00
C22C 38/40
C22C 38/54

【発明の名称】 オーステナイト系ステンレス鋼、この鋼からなる高温
強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステ
ンレス鋼およびその製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 伊勢田 敦朗

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
住友金属工業株式会社内

【氏名】 仙波 潤之

【特許出願人】

【識別番号】 000002118

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100083585

【弁理士】

【氏名又は名称】 穂上 照忠

【選任した代理人】

【識別番号】 100093469

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉岡 幹二



【選任した代理人】

【識別番号】 100103481

【弁理士】

【氏名又は名称】 森 道雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009519

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710230

【包括委任状番号】 9711249

【プルーフの要否】 要

**【書類名】 明細書**

【発明の名称】 オーステナイト系ステンレス鋼、この鋼からなる高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼およびその製造方法

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

質量%で、C：0.03～0.12%、Si：0.2～2%、Mn：0.1～3%、P：0.03%以下、S：0.01%以下、Ni：18%を超え25%未満、Cr：22%を超え30%未満、Co：0.04～0.8%、Ti：0.002%以上で0.01%未満、Nb：0.1～1%、V：0.01～1%、B：0.0005%を超え0.2%以下、sol.Al：0.0005%以上で0.03%未満、N：0.1～0.3%、O(酸素)：0.001～0.008%を含み、残部はFeおよび不純物であることを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の成分に加えて、質量%で、MoおよびWの 1 種以上を合計で0.1～5%含み、残部はFeおよび不純物であることを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項 3】

請求項 1 に記載の成分に加えて、質量%で、Mg：0.0005～0.01%、Zr：0.0005～0.2%、Ca：0.0005～0.05%、REM：0.0005～0.2%、Pd：0.0005～0.2%およびHf：0.0005～0.2%のうちの 1 種以上を含み、残部はFeおよび不純物であることを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項 4】

請求項 1 に記載の成分に加えて、質量%で、MoおよびWの 1 種以上を合計で0.1～5%、さらに、Mg：0.0005～0.01%、Zr：0.0005～0.2%、Ca：0.0005～0.05%、REM：0.0005～0.2%、Pd：0.0005～0.2%およびHf：0.0005～0.2%のうちの 1 種以上を含み、残部はFeおよび不純物であることを特徴とするオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなり、金属組織がオーステナイト結晶粒度番号 0 以上 7 未満、混粒率10%以下の整

粗粒組織であることを特徴とする高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

【請求項 6】

請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の化学組成を有する鋼に対する熱間または冷間による最終加工の前に、鋼を1200℃以上に少なくとも一回加熱した後、最終加工が熱間加工の場合には、1200℃以上で、かつその最終加工の終了温度よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行い、最終加工が冷間加工の場合には、1200℃以上で、かつ前記一回以上の加熱のうちの最後の加熱温度よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行うことを特徴とする請求項 5 に記載の高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ボイラの過熱器管や再熱器管、化学工業用の反応炉管などとして使用される鋼管、および耐熱耐圧部材として使用される鋼板、棒鋼、鍛鋼品などの素材として好適なオーステナイトステンレス鋼、この鋼からなる高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイトステンレス鋼とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、高効率化のために蒸気の温度と圧力を高めた超々臨界圧ボイラの新設が世界中で進められている。具体的には、今までは600℃前後であった蒸気温度を650℃以上、さらには700℃以上にまで高めることも計画されている。これは、省エネルギーと資源の有効活用、および環境保全のためのCO₂ガス排出量削減がエネルギー問題の解決課題の一つとなっており、重要な産業政策となっているからであり、化石燃料を燃焼させる発電用ボイラや化学工業用の反応炉の場合、高効率な超々臨界圧ボイラや反応炉が有利なためである。

【0003】

蒸気の高圧高温化は、ボイラの過熱器管や化学工業用の反応炉管、および耐熱耐圧部材としての鋼板、棒鋼、鍛鋼品などの実稼動時における温度を700℃以上

に上昇させる。このため、このような過酷な環境において使用される鋼には、高温強度や高温耐食性のみならず、長期にわたる金属組織の安定性やクリープ破断延性および耐クリープ疲労特性が良好なことが要求される。

【0004】

オーステナイト系ステンレス鋼は、フェライト系の鋼に比べて高温強度と高温耐食性が優れる。このため、強度と耐食性の点からフェライト系鋼が使えなくなる650℃以上の高温域では、オーステナイト系ステンレス鋼が使用される。代表的なものを挙げれば、SUS347HやSUS316Hに代表される18-8系の鋼、SUS310に代表される25Cr系の鋼である。しかし、オーステナイト系ステンレス鋼といえども、高温強度と耐食性の点で使用温度に限界がある。また、従来の25Cr系のSUS310鋼は、18-8系の鋼に比べ、耐食性は優れるものの、600℃以上での高温強度が低い。

【0005】

そこで、従来から高温強度と耐食性の両方を高めるための様々な工夫がなされており、以下に示すようなオーステナイト系ステンレス鋼が提案されている。

【0006】

(1) 特許文献1には、Nの多量添加に加えて、AlとMgを複合添加することによって高温クリープ強度を高めた鋼が開示されている。

【0007】

(2) 特許文献2には、Bの適量添加に加えて、AlとNを複合添加する一方、O(酸素)を0.004%以下に制限することによって高温強度と熱間加工性を高めた鋼が開示されている。

【0008】

(3) 特許文献3には、Al、N、MgおよびCaを複合添加する一方、O(酸素)を0.007%以下に制限することによって熱間加工性を高めた鋼が開示されている。

【0009】

(4) 特許文献4には、N添加によって窒化物による析出強化や固溶強化を図る一方、Cr、Mn、Mo、W、V、Si、Ti、Nb、Ta、NiおよびCoの含有量を相互に関連づけて特定量以下に制限して σ 相の析出を抑制することにより、高温強度を損な

うことなく長時間使用後の靱性を向上させた鋼が開示されている。

【0010】

(5) 特許文献5には、Ti、Nb、ZrおよびTaの一種以上を、いずれも、C含有量の1～10倍の範囲内において合計でC含有量の1～13倍添加し、さらにその金属組織をオーステナイト結晶粒度番号で3～5の組織とすることによって高温強度を高めた鋼が開示されている。

【0011】

しかし、上記(1)～(5)の鋼には、以下に述べる問題がある。すなわち、700℃以上の高温でのクリープは、粒内の転位クリープ変形とは異なる粒界すべりクリープ変形が支配的となるため、結晶粒内の強化だけでは不十分で、結晶粒界の強化が必要である。

【0012】

ところが、特許文献1～4、およびN添加鋼をも開示している特許文献5に開示されているような、N添加による炭窒化物や金属間化合物による析出強化鋼では、粒内のクリープ強度は高くなるものの、粒界すべりクリープが生じ、クリープ破断延性が著しく低下してクリープ疲労特性が低下する。

【0013】

また、TiやNbなどの炭窒化物による析出強化鋼では、製造中に結晶粒の成長が抑制され、不均質な混粒組織となりやすい。そのため、700℃以上で粒界すべりクリープが生じやすくなり、また、不均一なクリープ変形を引き起こして、強度と延性が大きく損なわれるという欠点もある。

【0014】

これらのクリープ疲労寿命やクリープ破断延性が低いといった問題は、たとえば、拘束を受ける金具の溶接部などで予期せぬ短時間破壊を生じたりして高温における材料の信頼性を損なうことになる。

【0015】

さらに、上記(1)～(5)の鋼は、700℃以上の高温域におけるクリープ破断延性や不均一なクリープ変形、および耐クリープ疲労特性が十分に考慮された材料ではないため、母材の高温強度は高められても、構造材としての信頼性に欠けると

いう欠点も有している。

【0016】

後に詳しく述べるように、700℃以上での粒界すべりクリープや不均一なクリープ変形を抑制するためには、多量のTi添加は有害で、極微量のTiと適量のOとの複合添加、および金属組織の適正化が必須であるが、上記の特許文献1～5の発明ではこれらのことが全く考慮されていない。

【0017】

【特許文献1】

特開昭57-164971号公報

【特許文献2】

特開平11-61345号公報

【特許文献3】

特開平11-293412号公報

【特許文献4】

特開2001-11583号公報

【特許文献5】

特開昭59-23855号公報

【0018】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記の実状に鑑みてなされたもので、第1の目的は、次の第2の目的の鋼が確実に得られる素材のオーステナイト系ステンレス鋼を提供することにある。第2の目的は、温度700℃、負荷応力100MPaでのクリープ破断時間が10000時間を超え、かつクリープ破断絞り率が15%以上という高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼を提供することにある。第3の目的は、前記第2の目的の鋼を確実に安定に製造することができる高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法を提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段】

本発明の要旨は、下記（１）～（４）のオーステナイト系ステンレス鋼、下記（５）の高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼、および下記（６）の高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法にある。

（１）質量％で、C：0.03～0.12％、Si：0.2～2％、Mn：0.1～3％、P：0.03％以下、S：0.01％以下、Ni：18％を超え25％未満、Cr：22％を超え30％未満、Co：0.04～0.8％、Ti：0.002％以上で0.01％未満、Nb：0.1～1％、V：0.01～1％、B：0.0005％を超え0.2％以下、sol.Al：0.0005％以上で0.03％未満、N：0.1～0.3％、O（酸素）：0.001～0.008％を含み、残部はFeおよび不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼。

（２）上記（１）に記載の成分に加えて、質量％で、MoおよびWの１種以上を合計で0.1～5％含み、残部はFeおよび不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼。

（３）上記（１）に記載の成分に加えて、質量％で、Mg：0.0005～0.01％、Zr：0.0005～0.2％、Ca：0.0005～0.05％、REM：0.0005～0.2％、Pd：0.0005～0.2％およびHf：0.0005～0.2％のうちの１種以上を含み、残部はFeおよび不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼。

（４）上記（１）に記載の成分に加えて、質量％で、MoおよびWの１種以上を合計で0.1～5％、さらに、Mg：0.0005～0.01％、Zr：0.0005～0.2％、Ca：0.0005～0.05％、REM：0.0005～0.2％、Pd：0.0005～0.2％およびHf：0.0005～0.2％のうちの１種以上を含み、残部はFeおよび不純物であるオーステナイト系ステンレス鋼。

（５）上記（１）から（４）までのいずれかに記載のオーステナイト系ステンレス鋼からなり、金属組織がオーステナイト結晶粒度番号0以上7未満、混粒率10％以下の整粗粒組織である高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼。

（６）上記（１）から（４）までのいずれかに記載の化学組成を有する鋼に対する熱間または冷間による最終加工の前に、鋼を1200℃以上に少なくとも一回加熱した後、最終加工が熱間加工の場合には、1200℃以上で、かつその加工終了温度

よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行い、最終加工が冷間加工の場合には、1200℃以上で、かつ前記一回以上の加熱のうちの最後の加熱温度よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行う高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の製造方法。

【0020】

ここで、オーステナイト結晶粒度番号とは、ASTM (American Society for Testing and Material: アメリカ材料試験協会) に規定される粒度番号のことである。

【0021】

また、混粒率(%)とは、上記オーステナイト結晶粒度番号の判定に際して観察した視野数をN、1視野内において、最大頻度をもつ粒度番号の粒から3以上異なった粒度番号の粒が偏在し、これらの粒が20%以上の面積を占める状態にあり、混粒と判定される視野数をnとしたとき、下記の(1)式で定義される値のことである。

【0022】

$$(n/N) \times 100 \quad \dots \dots (1)$$

本発明は、以下に述べる知見に基づいて完成された。

【0023】

(a)従来の技術常識であったTiを多量に含む炭窒化物や金属間化合物による分散強化や析出強化は、700℃以上の高温域での不均一な粒界すべりクリープ変形を助長し、強度、延性およびクリープ疲労寿命の低下を引き起こす。

【0024】

(b)上記の不均一な粒界すべりクリープ変形は、金属組織を粗粒にすると抑制され、混粒の少ない整粗粒にすると一層抑制される。特に、その金属組織を、ASTMに規定されるオーステナイト粒度番号で7未満の粗粒組織にすると格段に抑制され、さらにはオーステナイト粒度番号が7未満で、しかも上記の(1)式で定義される混粒率が10%以下の整粗粒組織にするとより一段と抑制される。

【0025】

(c)オーステナイト粒度番号が7未満、混粒率が10%以下の整粗粒組織は、極

微量のTiと適量のO（酸素）との複合添加で得られる。特に、0.002%から0.01%未満までのTiと、0.001%から0.008%までのO（酸素）とを複合添加すると、安定して得られる。

【0026】

具体的には、たとえば、製鋼時に混入するO量を制御した上で、極微量のTiを添加し、微細なTiの酸化物を分散析出させておくことによって得られる。このようにする場合には、未固溶のTiの炭窒化物が生成しないからである。このメカニズムは、最終加工前の途中熱処理などにおいて安定な微細なTiの酸化物を核にしたNbの炭窒化物が微細に分散析出することによって、最終熱処理時に均一な再結晶を生じせしめ、または混粒の原因となる不均一な結晶粒の成長を防止できるからである。

また、未固溶のTiの炭窒化物がない場合には、製造時に分散した微細なTiの酸化物を核にして生成するNbの炭窒化物が使用時のクリープ変形中に微細な炭窒化物を粒内および粒界に均一に析出させる。その結果、700℃以上で起こる不均一なクリープ変形が抑制されるとともに、クリープ破断延性の低下およびクリープ疲労寿命も大幅に改善され、その結果として高温クリープ強度をも向上することが判明した。

【0027】

【発明の実施の形態】

以下、本発明のオーステナイト系ステンレス鋼、この鋼からなる高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼とその製造方法を上記のように定めた理由について詳細に説明する。なお、以下において「%」は特に断らない限り「質量%」を表す。

1. 化学組成について

C: 0.03~0.12%

Cは炭化物を生成させる主要な元素である。高温用のオーステナイト系ステンレス鋼としての適正な引張強さ、高温クリープ破断強度を確保する上で最低限必要なC含有量は0.03%である。一方、過剰なCは、加工中に未固溶炭化物を多量に形成し、製品の炭化物総量が増えて溶接性が低下することから、上限は0.12%

とする。下限として好ましいのは0.04%、より好ましいのは0.05%である。また、上限として好ましいのは0.08%、より好ましいのは0.07%である。

【0028】

Si：0.2～2%

Siは脱酸元素として添加される。また、Siは耐水蒸気酸化性を高めるためにも重要な元素である。これらの効果を得るには0.2%以上の含有量が必要である。一方、2%を超えると、加工性を損なうだけでなく、高温での組織の安定性も悪くなるので、上限は2%とする。下限として好ましいのは0.25%、より好ましいのは0.3%である。また、上限として好ましいのは0.6%、より好ましいのは0.5%である。

【0029】

Mn：0.1～3%

MnはSと硫化物（MnS）を形成し、熱間加工性を改善する。0.1%未満ではその効果がなく、過剰なMnは硬度を高くして鋼を脆くし、かえって加工性や溶接性を損なうので、上限は3%とする。下限として好ましいのは0.5%、より好ましいのは1.0%である。また、上限として好ましいのは1.5%、より好ましいのは1.3%である。

【0030】

P：0.03%以下

Pは不純物として不可避免的に混入し、過剰なPは溶接性、加工性を著しく害するので、上限は0.03%とする。好ましいのは0.02%以下であり、極力少なくするのがよい。

【0031】

S：0.01%以下

Sも不純物として不可避免的に混入し、過剰なSは溶接性、加工性を害するので、上限は0.01%とする。好ましいのは0.005%以下であり、Sも極力少なくするのがよい。

【0032】

Ni：18%を超え25%未満

Niはオーステナイト組織を安定にする元素であり、耐食性確保のためにも重要な元素である。次に述べるCr量とのバランスから、下限は18%を超える含有量が必要である。一方、過剰なNiはコスト上昇を招くだけでなく、かえってクリープ強度を低下させるので、上限は25%未満とする。下限として好ましいのは18.5%、より好ましいのは19%である。また、上限として好ましいのは23%、より好ましいのは22%である。

【0033】

Cr: 22%を超え30%未満

Crは耐酸化性、耐水蒸気酸化性、耐食性を確保する上で重要な元素である。また、Cr系の炭窒化物をつくり強度の向上に寄与する。特に、700℃以上の高温域での耐食性を18-8系鋼以上に高めるためには最低でも22%を超える量が必要である。一方、過剰なCrは組織の安定性を低下させ、 σ 相などの金属間化合物の生成を容易にし、クリープ強度を低下させる。また、Crの増量はオーステナイト組織の安定化のための高価なNiの増量を招き、コスト上昇を招く。したがって、上限は30%未満とする。下限として好ましいのは23%、より好ましいのは24%である。また、上限として好ましいのは28%、より好ましいのは26%である。

【0034】

Co: 0.04~0.8%

CoはNiを助けてオーステナイト組織を安定する。また、700℃以上でのクリープ破断強度をも向上させる。0.04%未満ではその効果がない。上限は放射性元素として溶解炉などを汚染しないように0.8%とする。下限として好ましいのは0.05%、より好ましいのは0.1%である。また、上限として好ましいのは0.5%、より好ましいのは0.45%である。

【0035】

Ti: 0.002%以上で0.01%未満

Tiは本発明における最も重要な元素の一つである。Tiは、未固溶の炭窒化物を形成して析出強化作用を有することから、従来は積極的に添加されている。しかしながら、未固溶のTiの炭窒化物は、結晶粒を混粒にしたり、不均一なクリープ変形や延性低下の原因となる。

【0036】

これに対し、前述したように、微細なTiの酸化物は、最終加工前の途中熱処理などにおいてその酸化物を核にしたNbの炭窒化物を微細に分散析出させ、最終熱処理時に均一な再結晶を生じさせるとともに、混粒の原因となる不均一な結晶粒の成長を防止する。

【0037】

また、未固溶のTiの炭窒化物がない場合には、製造時に分散した微細なTiの酸化物を核にして生成するNbの炭窒化物が使用時のクリープ変形中に微細な炭窒化物を粒内および粒界に均一に析出させ、700℃以上で起こる不均一なクリープ変形を抑制するとともに、クリープ破断延性の低下およびクリープ疲労寿命も大幅に改善し、その結果として高温クリープ強度をも向上させる。

【0038】

このように、炭窒化物とはならず、安定な微細な酸化物を生成させるためには、Tiの含有量は最低でも0.002%が必要である。一方、Tiの含有量が0.01%以上になると、不要な炭窒化物を生成し、クリープ破断延性とクリープ疲労特性を損なう。このため、本発明ではTiの含有量を0.002%以上で0.01%未満とした。下限として好ましいのは0.004%、より好ましいのは0.005%である。また、上限として好ましいのは0.009%、より好ましいのは0.008%である。

【0039】

Nb: 0.1~1%

Nbは炭窒化物によるクリープ強化のためには最低でも0.1%の含有量が必要である。上限は溶接性を害さないように1%とする。下限として好ましいのは0.3%、より好ましいのは0.4%である。また、上限として好ましいのは0.6%、より好ましいのは0.5%である。

【0040】

V: 0.01~1%

Vは炭窒化物によるクリープ強度の向上に有効である。0.01%以下では効果がなく、1%を超えると脆化相を生じるので、0.01~1%とした。下限として好ましいのは0.03%、より好ましいのは0.04%である。また、上限として好ましいのは

0.5%、より好ましいのは0.2%である。

【0041】

B: 0.0005%を超え0.2%以下

Bは炭窒化物を形成する炭素の一部に置き換わって炭窒化物中に存在するか、またはB単体で粒界に存在し、700℃以上で重要な粒界すべりクリープを抑制する効果がある。0.0005%以下では効果がなく、0.2%を超える場合は溶接性を損なうので、0.0005%を超え0.2%以下とする。下限として好ましいのは0.001%、より好ましいのは0.0013%である。また、上限として好ましいのは0.005%、より好ましいのは0.003%である。

【0042】

sol. Al: 0.0005%以上で0.03%未満

Alは脱酸元素として添加されるが、多量に添加すると組織の安定性が悪くなり、 σ 相脆化を生ずるので、Alの含有量はsol. Alで0.03%未満とする。一方、下限は脱酸効果を得るために0.0005%とする。下限として好ましいのは0.005%である。また、上限として好ましいのは0.02%、より好ましいのは0.015%である。

【0043】

N: 0.1~0.3%

Nは炭窒化物による析出強化と高価なNiの一部に代替してオーステナイト組織の高温安定性を確保するために添加する。引張強さと高温クリープ強度を高めるためには0.1%以上が必要である。一方、多量に含有させると延性、溶接性、靱性を損なうので、上限は0.3%とする。下限として好ましいのは0.15%、より好ましいのは0.2%である。また、上限として好ましいのは0.28%、より好ましいのは0.27%である。

【0044】

O (酸素): 0.001~0.008%

Oは前記のTiと同様に本発明における最も重要な元素の一つであり、前述したTiの酸化物を形成させるためには、最低でも0.001%の含有量が必要である。一方、0.008%を超えると、Ti酸化物以外の酸化物が生成し、これが介在物となってクリープ破断延性やクリープ疲労特性が損なわれる。このため、本発明ではO

含有量を0.001~0.008%とした。下限として好ましいのは0.004%、より好ましいのは0.005%である。また、上限として好ましいのは0.007%である。

【0045】

なお、Tiの酸化物は、前述したように、たとえば、製鋼時にOの含有量を上記の範囲内に制御した上で、その含有量が本発明で規定する範囲内の量になるようにTiを添加することにより生成させることができる。

【0046】

本発明のオーステナイト系ステンレス鋼、および高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の一つは、上記の成分の外、残部が実質的にFe、言い換えれば、Feと前記以外の不純物とからなるものである。

【0047】

本発明の上記2つのオーステナイト系ステンレス鋼のもう一つは、下記の第1群および第2群のうちのいずれか一方または両方の群の中から選んだ少なくとも1種の成分を含む鋼である。以下、これらの成分について説明する。

【0048】

第1群 (MoおよびW) :

MoおよびWは高温クリープ強度を向上させるのに有効な元素である。このため、この効果を得たい場合には1種以上を積極的に添加してもよく、1種以上の合計含有量0.1%以上で効果が得られる。一方、多量に添加すると、 σ 相などの金属間化合物を生成し、靱性、強度、延性を損なう。また、MoおよびWは強力なフェライト形成元素であり、オーステナイト組織の安定化のためにNiの増量が必要となってコスト上昇を招くので、上限は合計で5%とするのがよい。下限として好ましいのは0.5%、より好ましいのは1%である。また、上限として好ましいのは3%、より好ましいのは2%である。

【0049】

第2群 (Mg、Zr、Ca、REM、PdおよびHf)

これらの元素は、いずれも、Sを固定して熱間加工性を向上させるのに有効な元素である。また、Mgには極微量の添加で脱酸効果があり、前記した微細なTi酸化物の分散析出に寄与する効果もある。Zrは多量に添加すると酸化物や窒化物を

形成して混粒の原因となるが、微量添加では粒界を強化する効果もある。REMには無害で安定な酸化物を形成して耐食性、クリープ延性、耐熱疲労特性およびクリープ強度を向上させる効果もある。

【0050】

このため、その効果を得たい場合には1種以上を積極的に添加してもよく、上記の効果は、いずれの元素も0.0005%以上の含有量で得られる。一方、0.01%を超えるMgは鋼質を害し、クリープ強度やクリープ疲労特性、延性を損なう。0.2%を超えるZrは酸化物や窒化物を形成して混粒の原因になるだけでなく、鋼質を害し、クリープ強度やクリープ疲労特性、延性を損なう。0.05%を超えるCaはかえって延性、加工性を損う。0.2%を超えるREM、PdおよびHfは酸化物などの介在物が多くなって加工性、溶接性を損なうだけでなく、コスト上昇をも招く。

【0051】

したがって、添加する場合のMgは0.0005~0.01%、Zr、REM、PdおよびHfは、いずれも、0.0005~0.2%、Caは0.0005~0.05%とするのがよい。下限として好ましいのは次のとおりである。Mg、Zr、Ca：いずれも、0.001%、より好ましいのは0.002%。REM、Pd、Hf：いずれも、0.01%、より好ましいのは0.02%。また、上限として好ましいのは次のとおりである。Mg：0.008%、より好ましいのは0.006%。Zr：0.1%、より好ましいのは0.05%。Ca：0.03%、より好ましいのは0.01%。REM、Pd、Hf：いずれも、0.15%、より好ましいのは0.1%。

【0052】

上記のP、S以外の不純物としては、通常、強度の強化元素として18-8系鋼に積極的に添加されることが多いCuが挙げられる。しかし、Cuは700℃以上での粒界すべりクリープ抑制には何の効果もなく、かえって延性に悪影響を及ぼす。したがって、不純物としてのCuは0.5%以下とするのがよい。好ましいのは0.2%以下である。

2. 金属組織について

本発明の高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼の金属組織は、前述したように、ASTMに規定されるオーステナイト結晶粒度番号で0以上7未満であり、かつ混粒率10%以下の整粗粒組織でなければならない。

これは次の理由による。

【0053】

700℃以上での鋼のクリープは、700℃未満でのクリープが粒内変形主体の転位クリープであるのに対し、粒界すべりクリープである。この粒界すべりクリープは、鋼の結晶粒度に大きく依存し、ASTMに規定されるオーステナイト結晶粒度番号で7以上の細粒組織では、粒界すべりクリープが生じて強度が大きく低下し、目標とするクリープ破断時間が確保できない。一方、オーステナイト結晶粒度番号0未満の粗粒組織では、強度や延性がかえって損なわれるだけでなく、製品の超音波探傷検査ができなくなる。また、混粒率が10%を超えると、不均一なクリープ変形が生じ、クリープ破断延性とクリープ疲労特性が低下し、目標とするクリープ破断絞り率が確保できない。これらのことは、後述する実施例の結果からも明らかである。なお、上限として好ましいオーステナイト結晶粒度番号は6番、より好ましいのは5番である。また、下限として好ましいオーステナイト結晶粒度番号は3、より好ましいのは4番である。一方、好ましい混粒率の下限は0%、言い換えれば、混粒でない完全な整粒組織である。

3. 製造方法について

以上に説明した化学組成と金属組織を有する本発明の高温強度とクリープ破断延性に優れたオーステナイト系ステンレス鋼は、次のようにして製造する。たとえば、前述したように、本発明で規定する化学組成を有する鋼に対する熱間または冷間による最終加工の前に、鋼を1200℃以上に少なくとも一回加熱する。そして、最終加工が熱間加工の場合には、1200℃以上で、かつその最終加工の終了温度よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行うか、最終加工が冷間加工の場合には、1200℃以上で、かつ前記一回以上の加熱のうちの最後の加熱温度よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行うことにより、確実に安定して製造することができる。

【0054】

ここで、熱間または冷間における最終加工の前に、鋼を1200℃以上に少なくとも一回加熱するのは、未固溶のTiの炭窒化物、およびNbやVなどの強度向上に有効な炭窒化物も一旦固溶させるためである。加熱温度を1200℃以上としたのは、

これより低いと前記の析出物が十分に固溶しないからである。加熱温度は高い方がよいので上限は特に規定しない。しかし、1350℃を超えると、高温粒界割れや延性低下を引き起こしやすくなるだけでなく、結晶粒が規定以上に大きくなり、加工性も著しく低下する。このため、加熱温度の上限は1350℃とするのがよい。

【0055】

熱間加工はどのような加工であってもよく、たとえば、最終製品が鋼管の場合では、ユジーンセジュールネ法に代表される熱間押出製管法や、マンネスマンプラグミル法やマンネスマンマンドレルミル法などに代表されるロール圧延製管法を挙げることができ、最終製品が鋼板の場合では、通常の厚鋼板や熱延鋼帯の製造方法を挙げることができる。熱間加工の加工終了温度は、特に規定しないが、1200℃以上とするのがよい。これは、加工終了温度が1200℃未満になると、前記のNb、TiおよびVの炭窒化物の固溶が不十分で、クリープ強度や延性が損なわれるためである。

【0056】

冷間加工についてもどのような加工であってもよく、たとえば、最終製品が鋼管の場合では、上記の熱間加工により製造された素管に引き抜き加工を施す冷間抽伸製管法やコールドピルガーミルによる冷間圧延製管法を挙げることができ、最終製品が鋼板の場合では、通常の冷延鋼帯の製造方法を挙げることができる。

【0057】

なお、最終加工が冷間加工の場合、冷間加工に供される以前の加熱履歴が定かでないこともあるが、この場合における最終加工の前に少なくとも1回行う1200℃以上の加熱は、供給された素材の軟化加熱または加工の繰り返し間に施される軟化加熱のいずれであってもよい。

【0058】

最終熱処理を、最終加工が熱間加工の場合には、1200℃以上で、かつその最終加工の終了温度よりも10℃以上高い温度で行い、最終加工が冷間加工の場合には、1200℃以上で、かつ最終加工の前に一回以上行う加熱のうちの最後の加熱温度よりも10℃以上高い温度で行うこととしたのは、次の理由による。

【0059】

最終熱処理の温度が1200℃未満であったり、加工終了温度または最終加工の前の最後の加熱温度よりも10℃以上高い温度でない場合には、十分な粗粒組織とはならず、細粒層を含む混粒組織となり、700℃以上でのクリープ強度とクリープ破断延性、クリープ疲労寿命を損なう。上限は特に規定しないが、最終加工の前に行う一回以上行う加熱の場合と同じ理由により、1350℃とするのがよい。

【0060】

最終加工前に一回以上行う加熱、熱間加工および最終熱処理の後の冷却は、少なくとも800℃から500℃までを平均冷却速度0.25℃/秒以上で冷却するのが好ましい。これは、冷却中に粗大な炭窒化物が生成し、強度と耐食性が低下するの防ぐためである。

【0061】

また、組織を均一にして強度のより一層の安定化を図るためには、最終加工が冷間加工の場合では最後の加工を断面減少率10%で行い、最終加工が熱間加工の場合では最終熱処理前に500℃以下の温度域で断面減少率10%の塑性加工を行って歪みを付与するのが望ましい。

【0062】

【実施例】

表1および表2に示す化学組成を有する34種類の鋼を溶製した。なお、No.1～13およびNo.27～34の鋼は、容量50kgの真空溶解炉を用いて溶製し、得られた鋳塊を下記の製造法Aにより板材に仕上げた。また、No.14～26の鋼は、容量150kgの真空溶解炉を用いて溶製し、得られた鋳塊を下記の製造法Bにより外径50.8mm、肉厚8.0mmの冷間仕上鋼管に仕上げた。

1. 製造法A（最終加工が熱間加工で、最終製品が鋼板の場合の例）

第1工程：1250℃に加熱、

第2工程：鍛造比3（断面減少率300%）以上、加工終了温度1200℃の熱間鍛造にて厚さ15mmの板材に成形、

第3工程：800℃から500℃以下まで0.55℃/秒で冷却（空冷）、

第4工程：1220℃に15分間保持後水冷。

2. 製造法B（最終加工が冷間加工で、最終製品が鋼管の場合の例）

第1工程: 熱間鍛造と外削にて外径175mmの丸鋼に成形、

第2工程: 丸鋼を1250℃に加熱、

第3工程: 加熱丸鋼を加工終了温度1200℃で熱間押出して外径64mm、肉厚10mm
の素管に成形、

第5工程: 素管に室温下で断面減少率30%の引き抜き加工を施して製品寸法の
冷間仕上鋼管に成形、

第6工程: 1220℃に10分間保持後水冷。

【0063】

仕上げた板材と鋼管は、ASTMに規定される方法に従ってオーステナイト結晶粒度番号を測定するとともに、前述した方法により混粒率を測定した。また、板材と鋼管からは、外径6mm、標点距離30mmの丸棒クリープ試験片を採取し、温度700℃、負荷応力100MPaのクリープ破断試験を行い、クリープ破断時間(h)とクリープ破断絞り率(%)を調べた。なお、オーステナイト結晶粒度番号と混粒率は、いずれも、20視野を観察して求めた。以上の結果を、表3に示す。

【0064】

表3からわかるように、本発明で規定する化学組成を有する鋼を本発明の方法で処理して得られたNo.1~25の鋼はオーステナイト結晶粒度番号と混粒率のいずれもが本発明で規定する範囲内であり、クリープ破断時間およびクリープ破断絞り率ともに目標値を満たしている。

【0065】

これに対し、化学組成が本発明で規定する範囲を外れる鋼を本発明の方法で処理して得られた鋼のうち、No.27および29~34の鋼は、オーステナイト結晶粒度番号と混粒率のいずれ一方または両方が本発明で規定する範囲を外れており、クリープ破断時間およびクリープ破断絞り率のいずれ一方または両方が本発明の目標値を満たしていない。

【0066】

また、No.26の鋼は、TiとNb、並びにCo、VおよびBを含まない既存のSUS310鋼であり、金属組織は本発明で規定する整粗粒組織で、クリープ破断絞り率は極めては良好であるが、クリープ破断時間が1231.8時間で、本発明鋼の1/10以下と

極端に短い。No.28の鋼は、N以外が本発明で規定する範囲内の鋼であるため、金属組織が本発明で規定する組織で、クリープ破断絞りは本発明の目標値を満たすものの、Nの含有量が少なすぎてクリープ破断時間が本発明の目標値に達していない。その他の鋼（No.27および29～34）は、上記したように、オーステナイト結晶粒度番号と混粒率のいずれ一方または両方が本発明で規定する範囲を外れており、クリープ破断時間およびクリープ破断絞り率のいずれ一方または両方が本発明の目標値を満たしていないが、これはいずれの鋼も化学組成、なかでも特にTiとO（酸素）のいずれか一方または両方が本発明で規定する範囲を外れているからである。

【0067】

【表 1】

表 1

区分	No.	化学組成（単位：質量％、残部：Feおよび不純物）									
		C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Co	Ti	Nb
本 発 明 鋼	1	0.115	0.23	1.05	0.018	0.001	18.13	24.08	0.44	0.009	0.81
	2	0.100	0.49	0.21	0.003	0.001	18.48	25.71	0.04	0.007	0.77
	3	0.065	0.22	1.75	0.009	0.002	21.35	23.01	0.06	0.003	0.55
	4	0.070	0.45	1.08	0.012	0.001	24.89	25.89	0.09	0.007	0.47
	5	0.068	0.55	0.89	0.015	0.001	22.42	25.65	0.11	0.005	0.45
	6	0.059	0.62	0.76	0.004	0.002	19.75	24.78	0.30	0.007	0.41
	7	0.061	0.39	1.32	0.007	0.001	19.35	22.16	0.33	0.006	0.51
	8	0.053	0.49	0.89	0.016	0.003	23.46	25.64	0.17	0.008	0.48
	9	0.070	0.42	1.46	0.011	0.001	21.00	25.32	0.26	0.005	0.40
	10	0.031	0.47	2.51	0.012	0.001	24.94	25.44	0.78	0.008	0.31
	11	0.051	0.36	0.98	0.009	0.003	22.42	24.29	0.45	0.008	0.38
	12	0.085	0.44	1.21	0.014	0.002	20.13	26.01	0.42	0.007	0.71
	13	0.070	0.51	2.89	0.015	0.001	23.75	24.02	0.18	0.006	0.60
	14	0.060	0.57	0.29	0.012	0.001	19.98	24.99	0.60	0.006	0.42
	15	0.111	0.48	1.55	0.006	0.004	24.09	24.00	0.16	0.005	0.88
	16	0.078	0.31	0.80	0.005	0.001	20.10	25.25	0.07	0.008	0.47
	17	0.062	0.67	0.51	0.009	0.001	19.63	25.11	0.45	0.006	0.50
	18	0.059	0.52	0.72	0.005	0.002	18.19	24.90	0.44	0.006	0.49
	19	0.068	0.41	1.01	0.012	0.001	20.08	25.01	0.15	0.007	0.45
	20	0.064	0.22	0.99	0.015	0.001	20.77	24.01	0.22	0.005	0.43
	21	0.062	0.35	1.07	0.011	0.002	21.37	25.68	0.63	0.003	0.45
	22	0.070	0.49	1.32	0.018	0.001	23.78	25.85	0.45	0.007	0.39
	23	0.058	0.43	1.19	0.011	0.004	20.53	24.89	0.38	0.006	0.45
	24	0.062	0.38	1.25	0.010	0.002	20.01	25.04	0.40	0.007	0.44
	25	0.065	0.40	1.21	0.004	0.003	21.03	25.11	0.32	0.006	0.46
比 較 鋼	26	0.086	0.26	1.21	0.023	0.003	20.45	24.78	—*	—*	—*
	27	0.115	0.52	1.11	0.018	0.001	18.89	25.02	0.07	0.008	0.92
	28	0.075	0.41	1.22	0.010	0.002	20.10	26.16	0.06	0.003	0.72
	29	0.064	0.67	1.06	0.017	0.002	22.31	27.89	0.42	0.011*	0.55
	30	0.077	0.12	0.89	0.011	0.002	18.98	23.75	0.06	0.001*	0.23
	31	0.081	0.89	0.94	0.025	0.003	19.06	28.98	0.08	0.006	0.38
	32	0.064	0.42	0.75	0.022	0.001	21.03	22.01	0.67	0.008	0.21
	33	0.055	0.25	1.06	0.019	0.002	22.70	28.16	0.08	0.102*	0.76
	34	0.061	0.33	1.21	0.015	0.001	19.75	24.73	0.09	0.003	0.45

注）＊印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0068】

【表 2】

表 2 (表 1 の続き)

区分	No.	化学組成 (単位: 質量%, 残部: Fe および不純物)					
		V	B	sol. Al	N	O	その他
本 発 明 の 鋼	1	0.03	0.0021	0.009	0.165	0.0051	—
	2	0.06	0.0032	0.014	0.111	0.0042	W:1.36
	3	0.07	0.0015	0.027	0.210	0.0032	—
	4	0.10	0.0035	0.007	0.191	0.0051	Ca:0.008
	5	0.11	0.0010	0.010	0.206	0.0066	Mo:0.32, W:0.53
	6	0.36	0.0015	0.015	0.253	0.0079	—
	7	0.42	0.0021	0.008	0.215	0.0065	—
	8	0.06	0.0017	0.013	0.289	0.0050	Mg:0.006
	9	0.07	0.0031	0.012	0.176	0.0065	Pd:0.02, Hf:0.01
	10	0.88	0.0058	0.015	0.294	0.0019	—
	11	0.08	0.0048	0.022	0.280	0.0050	W:0.23, Ca:0.003
	12	0.03	0.0025	0.026	0.234	0.0050	—
	13	0.07	0.0028	0.006	0.216	0.0052	La:0.03, Ce:0.10
	14	0.04	0.0019	0.009	0.201	0.0055	—
	15	0.45	0.0020	0.021	0.148	0.0051	Mo:0.98, W:1.73, Mg:0.004
	16	0.72	0.0013	0.019	0.189	0.0055	—
	17	0.61	0.0018	0.020	0.207	0.0040	Y:0.02
	18	0.80	0.0025	0.011	0.261	0.0061	Zr:0.06
	19	0.09	0.0011	0.007	0.245	0.0043	—
	20	0.10	0.0018	0.009	0.238	0.0050	Nd:0.01
	21	0.05	0.0006	0.003	0.220	0.0048	—
	22	0.12	0.0009	0.008	0.240	0.0052	Mo:1.31
	23	0.11	0.0021	0.008	0.250	0.0061	W:1.40
	24	0.11	0.0029	0.010	0.222	0.0059	Hf:0.05
	25	0.09	0.0025	0.007	0.262	0.0058	Pd:0.03
比 較 鋼	26	—*	—*	0.021	0.077*	0.0044	—
	27	0.02	0.0042	0.004	0.031*	0.0102*	—
	28	0.03	0.0017	0.006	0.089*	0.0079	—
	29	0.04	0.0023	0.017	0.219	0.0032	—
	30	0.03	0.0025	0.025	0.273	0.0029	—
	31	0.03	0.0031	0.011	0.285	0.0121*	—
	32	0.05	0.0055	0.026	0.198	0.0005*	—
	33	0.06	0.0019	0.035*	0.240	0.0077	—
	34	0.08	0.0004*	0.015	0.148	0.0039	—

注) * 印は本発明で規定する範囲を外れていることを示す。

【0069】

【表 3】

表 3						
区分	No.	製造法	ASTM結晶 粒度番号 (平均値)	混粒率 (%)	クリープ 破断時間 (h)	クリープ 破断絞り率 (%)
本 発 明 鋼	1	A	6.3	5	14,765.7	23
	2		5.8	5	13,289.2	26
	3		4.8	0	21,366.0	22
	4		5.1	10	19,076.5	25
	5		6.0	0	28,976.1	28
	6		4.9	0	19,737.2	32
	7		5.3	0	17,865.3	24
	8		4.1	0	22,938.9	37
	9		5.7	5	24,689.1	35
	10		3.1	5	16,540.4	20
	11		3.5	0	20,190.6	41
	12		4.8	5	21,311.7	22
	13		5.0	0	19,187.0	39
	14		5.8	0	16,589.9	26
	15	B	6.1	5	35,410.2	21
	16		5.7	0	17,731.1	28
	17		5.3	10	20,464.3	27
	18		4.8	0	19,882.0	40
	19		4.2	0	16,564.2	21
	20		5.2	5	24,198.8	41
	21		6.4	10	18,672.0	44
	22		3.8	5	21,162.3	36
	23		5.4	5	31,450.7	27
	24		4.6	5	29,629.0	43
	25		5.8	0	32,407.6	37
比 較 鋼	26	A	4.4	10	1,231.8*	66
	27		7.8*	30*	8,045.1*	7*
	28		6.6	10	7,642.0*	17
	29		4.5	20*	21,431.5	8*
	30		3.8	35*	10,832.1	12*
	31		4.7	25*	19,821.6	5*
	32		3.5	20*	11,457.0	14*
	33		6.1	25*	23,410.7	4*
	34		5.7	25*	9,721.5*	10*

注 1) ASTM結晶粒度番号は20視野の平均値である。
 注 2) * 印は、本発明で規定する範囲または目標値を外れていることを示す。

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、従来の18-8系や25Cr系の鋼に比べて700℃以上でのクリープ

破断時間とクリープ破断絞り率が遙かに良好なオーステナイト系ステンレス鋼を
確実に提供でき、近年の発電用ボイラなどの高温高圧化の促進に寄する効果が極
めて大きい。

【書類名】 要約書**【要約】**

【課題】 700℃、100MPaのクリープ破断時間が10000時間超、クリープ破断伸び率15%以上のオーステナイト系ステンレス鋼とこの鋼が確実に得られる素材鋼と製造方法の提供。

【解決手段】 素材鋼は、C:0.03～0.12%、Si:0.2～2%、Mn:0.1～3%、P:0.03%以下、S:0.01%以下、Ni:18%超25%未満、Cr:22%超30%未満、Co:0.04～0.8%、Ti:0.002%以上0.01%未満、Nb:0.1～1%、V:0.01～1%、B:0.0005%超0.2%以下、sol.Al:0.0005%以上0.03%未満、N:0.1～0.3%、O(酸素):0.001～0.008%、残部：実質的にFeの鋼である。クリープ特性が優れる鋼はオーステナイト結晶粒度番号0以上7未満、混粒率10%以下の整粗粒組織であり、この組織は素材鋼の熱間または冷間の最終加工前に、1200℃以上に一回以上加熱後、最終加工が熱間の場合は1200℃以上、かつ加工終了温度よりも10℃以上高い温度、最終加工が冷間の場合は1200℃以上、かつ一回以上の加熱のうちの最後の加熱温度よりも10℃以上高い温度で最終熱処理を行うことによって得られる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-020851
受付番号	50300141743
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年 1月30日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 1月29日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 2 0 8 5 1

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友金属工業株式会社